

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-200045

(43)Date of publication of application : 24.07.2001

(51)Int.Cl.

C08G 63/85

C08G 63/78

(21)Application number : 2000-007289

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 17.01.2000

(72)Inventor : AOYAMA MASATOSHI  
TSUTSUMI KENICHI  
HONDA KEISUKE

(54) CATALYST FOR MANUFACTURING POLYESTER AND METHOD FOR MANUFACTURING POLYESTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a catalyst for manufacturing a polyester excellent in processability and heat resistance and resolved in problems such as head stain, filter pressure rise and thread breakage, and to provide a method for manufacturing the polyester.

SOLUTION: The catalyst for manufacturing a polyester comprises titanium oxide as a main component and a titanium compound having a molecular weight of 500-100,000 g/mol.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The catalyst for polyester manufacture characterized by being the titanium compound whose main component is titanium oxide, and whose molecular weight is 500-100000 (g/mol).

[Claim 2] The catalyst for polyester manufacture according to claim 1 characterized by containing the polyhydric-alcohol compound to a titanium atom so that it may be set to 0.1-10 by the mole fraction (polyhydric alcohol/titanium).

[Claim 3] The manufacture approach of characterizing [ it ]-by facing manufacturing polyester, and adding phosphorus compounds to this catalyst using catalyst for polyester manufacture according to claim 1 or 2, so that it may be set to 0.1-20 as mole fraction (Ti/P) of Lynn atom to titanium atom polyester.

[Claim 4] The manufacture approach of the polyester according to claim 3 characterized by adding the catalyst for polyester manufacture to the system of reaction beforehand after dissolving in water, an organic solvent, or both mixture.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the polyester using the catalyst for polyester manufacture and it which give polyester excellent in fabrication nature and thermal resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyester is used for because of the outstanding one of a property in large various fields including the object for fiber, the object for films, and the object for bottles. Especially, polyethylene terephthalate is excellent in a mechanical strength, a chemistry property, dimensional stability, etc., and is used suitably.

[0003] Generally, although polyethylene terephthalate is manufactured from a terephthalic acid, or its ester plasticity derivative and ethylene glycol, in the commercial process which manufactures the polymer of the amount of giant molecules, the antimony compound is widely used as a polycondensation catalyst. However, the polymer containing an antimony compound has a property which is described below and which is not desirable as for some.

[0004] for example, the time of carrying out melt spinning of the polyester obtained using the antimony catalyst, and considering as fiber — the residue of an antimony catalyst — a mouthpiece — depositing on the circumference of a hole is known. Since it will become the cause which a fault produces on a filament if this deposition advances, it will be necessary to remove timely. deposition of antimony catalyst residue arises — the antimony compound in a polymer — a mouthpiece — after it carries out conversion in near and a part evaporates and dissipates, it is thought that it is for the component which makes antimony a subject to remain in a mouthpiece.

[0005] Moreover, the antimony catalyst residue in a polymer has the property which is not desirable as for being easy to become the shape of a comparatively big particle, becoming a foreign matter, and becoming the filter pressure rise of the filter at the time of fabrication, the thread breakage in the case of spinning, or the cause of a film tear at the time of film production etc.

[0006] The polyester which there are very few antimony contents or is not contained from the above backgrounds is called for.

[0007] Generally as polycondensation catalysts other than an antimony system compound, a titanium system compound like alkoxy titanium is known as a compound with high activity. Moreover, recently, the special titanium system compound with which a main metallic element consists of titanium and silicon is also proposed by for example, WO95 / 18839 grades. However, although the technical problem resulting from an antimony catalyst which only considers a catalyst presentation as such a titanium system presentation, and was described above in the request was canceled, there was a problem that another technical problem that the thermal resistance of a polymer falls and the operability at the time of the fabrication of this polymer falls occurred.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention cancels the trouble which the titanium system compound catalyst in manufacture of the above-mentioned polyester has, and offers the polyester constituent excellent in fabrication nature and thermal resistance.

[0009]

[Means for Solving the Problem] A main component is titanium oxide and the purpose of above mentioned this invention is attained by the manufacture approach of the polyester using the catalyst for polyester manufacture and this compound which are characterized by being the titanium compound whose molecular weight is 500-100000 (g/mol).

[0010]

[Embodiment of the Invention] The polyester of this invention is a polymer compounded from dicarboxylic acid or its ester plasticity derivative and diol, or its ester plasticity derivative, and if it is possible to use as mold goods, such as fiber, a film, and a bottle, there will be especially no limitation.

[0011] Polyethylene terephthalate, polytetramethylene terephthalate, polycyclohexylene dimethylene terephthalate, polyethylene -2, 6-North America Free Trade Agreement range carboxylate, polyethylene -1, 2-screw (2-chloro phenoxy) ethane -4, a 4'-dicarboxy rate, polypropylene terephthalate, etc. are specifically as such polyester mentioned. This invention is suitable in the polyester copolymer which made the subject the polyethylene terephthalate or ethylene terephthalate used the general-purpose especially.

[0012] Moreover, in these polyester, hydroxy acid, its ester plasticity derivatives, etc., such as dioxy compounds, such as dicarboxylic acid, such as adipic-acid, isophthalic acid, sebacic-acid, phthalic-acid, 4, and 4'-diphenyl

dicarboxylic acid, and the ester plasticity derivative of those, a polyethylene glycol, a diethylene glycol, hexamethylene glycol, neopentyl glycol, and a polypropylene glycol, and p-(beta-oxyethoxy) benzoic acid, may be copolymerized as a copolymerization component.

[0013] A main component is titanium oxide and the titanium compound of this invention consists of a titanium compound whose molecular weight is 500-100000 (g/mol). That is, it is required for the molecule which has not a titanium compound but a certain amount of magnitude of the shape of a single molecule the number of the titanium atoms in 1 molecule is [ shape ] one to function as one catalyst like the catalyst for polyester manufacture of a titanium system known from the former, such as tetrabutyl titanate. By having such a gestalt, the thermal resistance of the advanced polyester which was not able to be attained is obtained with the titanium compound of the shape of a conventional single molecule. Although this reason is not clear, it is that a catalyst serves as a certain amount of magnitude, and catalytic activity becomes mild and it is presumed that it is because the activity over disassembly of polyester is also controlled. On the other hand, if the molecular weight of a titanium compound is too large, since catalytic activity falls greatly and a foreign matter becomes easy to generate it, it is not desirable. As for the molecular weight of the titanium compound of this invention, 1000-50000 (g/mol) are more desirable, 1500-20000 (g/mol) are still more desirable, and 2000-especially 10000 (g/mol) are desirable.

[0014] Moreover, 3-100 ppm 2-200 ppm are 3-50 ppm especially preferably still more preferably more preferably [ as for the titanium compound of this invention, it is desirable to add so that it may be set to 0.5-300 ppm to polyester by titanium atom conversion in respect of the thermal resistance of the polyester obtained, and ].

[0015] Especially the manufacture approach of the titanium compound of this invention is acquired by controlling the rate of this hydrolysis in the approach of manufacturing by the hydrolysis reaction by using the alkoxide compound of titanium as a raw material, for example, although not limited. To the titanium alkoxide compound which is the main raw material, other little metal alkoxide compounds and polyhydric-alcohol compounds, such as silicon and a zirconium, can be made to be able to live together, and, specifically, it can compound with both coprecipitation method, a partial hydrolysis method, a coordination chemistry sol-gel method, etc. A coprecipitation method is an approach of preparing the solution of the predetermined presentation containing two sorts or the component beyond it, and advancing a hydrolysis reaction with the presentation here. Moreover, a partial hydrolysis method is an approach of making one component into the condition of having hydrolyzed beforehand, adding another component there, and advancing hydrolysis further. Moreover, a coordination chemistry sol-gel method tends to control the rate of a subsequent hydrolysis reaction by making the polyhydric-alcohol compound which has two or more functional groups in intramolecular with a titanium alkoxide raw material live together, and making a reactant form beforehand among both. The above synthetic approaches of a compound are indicated by Ueno et al., "catalyst preparation using a metal alkoxide", IPC (1993), etc.

[0016] As a titanium alkoxide used for manufacture of the above-mentioned compound, a titanium iso PUROI rate, titanium ethylate, or titanium-tert-butyrate is mentioned, for example. Moreover, as a solvent which reacts, a methanol, ethanol, propanol, isopropanol, etc. are mentioned, for example.

[0017] Here, the synthetic method of making a polyhydric-alcohol compound live together is desirable in order to tend [ comparatively ] to control a hydrolysis rate. As a polyhydric-alcohol compound to be used, the alcohols more than trivalent [ of diols, such as ethylene glycol, 1, 2-propanediol, 1, 2-butanediol, 1,3-propanediol, 1,3-butanediol, 2, 4-PENTA diol 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, and 1,6-hexanediol, a glycerol, propane triol, hexane triol, trimethylol propane, pentaerythritol, a sorbitol, etc., etc. ] are mentioned, for example. Diols are desirable in respect of the stability of a titanium compound, and five or more diols have especially a desirable carbon number.

[0018] Furthermore, about the titanium oxide obtained in this manufacture approach, the thermal resistance of the polyester which will be obtained if the polyhydric-alcohol compound is contained so that polyhydric alcohol may be set to 0.1-10 by the mole fraction (polyhydric alcohol/titanium) to a titanium atom becomes good and is desirable. more — desirable — the mole fraction (polyhydric alcohol/titanium) — 0.5-5 — it is 0.7-1.2 especially preferably.

[0019] Since the thermal resistance of the polymer which will be obtained if it combines in use of the catalyst for polyester manufacture of this invention and phosphorus compounds are used improves more, it is desirable. As for phosphorus compounds, it is [ be / it / under / polymer / which is obtained / setting ] desirable to add so that the mole fraction of the Lynn atom to a titanium atom may turn into a ratio of Ti/P=0.1-20. It is Ti/P=0.3-5 preferably [ it is more desirable and ] to Ti/P=0.2-10 and a pan.

[0020] Although not limited especially as such phosphorus compounds, although a phosphoric acid, phosphorous acid, phosphonic acid and these low-grade alkyl ester, and phenyl ester are mentioned, there is especially no limitation, for example. Specifically, a phosphoric acid, trimethyl phosphate, phosphoric-acid triethyl, triphenyl phosphate, phosphorous acid, phosphorous acid TORIMECHIRU, methylphosphonic acid, phenylphosphonic acid, benzyl phosphonic acid, methylphosphonic acid methyl ester, phenylphosphonic acid ethyl ester, benzyl phosphonic acid phenyl ester, phosphono ethyl-acetate ester, etc. are mentioned.

[0021] In manufacture of the polyester of this invention, it may combine with a titanium compound or phosphorus compounds, and an alkaline earth metal compound, a cobalt compound, etc. may be added.

[0022] Here, the addition of an alkaline earth metal compound and/or a cobalt compound becomes [ by metal atom conversion / to polyester / for it to be 5-300 ppm / the thermal resistance of a polymer or a color tone ] good as the total quantity and is desirable. 5-150 ppm is 10-100 ppm still more preferably more preferably.

[0023] Since the color tone of polyester becomes especially good [ a cobalt compound ] especially, it is desirable. As for the addition of a cobalt compound, it is desirable to add so that it may be set to 5-250 ppm to the polyester obtained by metal atom conversion, and 5-120 ppm is 10-80 ppm still more preferably more preferably. Moreover,

when [ the mole ratio (Ti/Co) of a titanium compound and a cobalt atom ] 0.3-20, the thermal resistance of polyester becomes especially good and is desirable.

[0024] Especially as such an alkaline earth metal compound or a cobalt compound, although not limited, cobalt chloride [ such as a chloride of each alkaline earth metal, acetate, and a carbonate, ] and cobalt nitrate, cobalt carbonate, cobalt acetylacetonate, naphthenic-acid cobalt, and cobaltous acetate 4 monohydrate etc. is mentioned, for example.

[0025] The polyester manufactured by this invention reduces friction with contactant, such as various guides in a fabrication process, and a roller, and process permeability may be raised, or it may contain various kinds of conventionally well-known particles in order to prepare the color tone of a product.

[0026] Especially the class of particle is not limited but can use either of a well-known particle conventionally. Specifically, inorganic particles, such as a silicon dioxide, a titanium dioxide, a calcium carbonate, a barium sulfate, an aluminum oxide, and a zirconium dioxide, and organic macromolecule particles, such as bridge formation polystyrene, can be used. Also in these particles, a titanium-dioxide particle has the good dispersibility in the inside of a polymer, and it is desirable from being low cost comparatively.

[0027] These particles are added by the system of reaction of polyester, after being manufactured by the various approaches of wet and dry type and pretreating grinding, a classification, etc. if needed. Although the phase of the arbitration before a polycondensation reaction starts is available for addition of the particle to the polyester system of reaction, since the dispersibility of the particle in the inside of a polymer will become good if it adds after completing an esterification reaction or an ester exchange reaction substantially, it is desirable.

[0028] Here, although the addition to a polymer and particle diameter of a particle change by the application to apply and are not limited especially, they become [ 0.001 to 20% of the weight / for it to be the range of 0.05-5 micrometers as mean particle diameter / process permeability or a color tone ] especially good to a polyester constituent and are desirable.

[0029] The manufacture approach of the polyester of this invention is explained taking the case of polyethylene terephthalate.

[0030] The polyethylene terephthalate used for fiber, a film, etc. is usually manufactured in one process of the degrees. That is, it is the process which uses (1) terephthalic acid and ethylene glycol as a raw material, uses as a raw material the process and (2) dimethyl terephthalate (DMT) which obtain a low-molecular-weight object or oligomer by the direct esterification reaction, and obtain the amount polymer of giant molecules by the subsequent polycondensation reaction further, and ethylene glycol, obtains a low-molecular-weight object or oligomer by the ester exchange reaction, and obtains the amount polymer of giant molecules by the subsequent polycondensation reaction further. After esterification advancing a reaction with a non-catalyst generally, and using compounds, such as manganese, calcium, magnesium, zinc, and a lithium, for a catalyst, and usually advancing them in an ester exchange reaction on the other hand here and completing an ester exchange reaction substantially, it is the purpose which inactivates the catalyst used for this reaction, and adding phosphorus compounds is performed.

[0031] The catalyst for polyester manufacture of this invention can be used also as a catalyst of not only a polycondensation catalyst but an esterification reaction, or an ester exchange reaction. In using as a catalyst of an esterification reaction or an ester exchange reaction, it adds before initiation of a series of reactions of (1) or (2). When making it act as a polycondensation catalyst succeeding at this time, before a polycondensation reaction is started substantially, additional addition of the catalyst for polyester manufacture of this invention may be carried out at the stage of arbitration if needed. Moreover, what is necessary is just to add at the stage of arbitration, before a polycondensation reaction is started substantially in using the catalyst for polyester manufacture of this invention mainly as a polycondensation reaction. Moreover, as for phosphorus compounds, adding at the stage of subsequent arbitration is more desirable than the phase which the reaction in the first half of (1) or (2) completed substantially, or it.

[0032] Moreover, although the catalyst for polyester manufacture of this invention may be added to the system of reaction with a solid-state or a liquid for example, when the gestalt in a room temperature is a solid state from the first, after performing wet [ well-known ] or dry-type grinding processing conventionally, add in the state of powder, or Or it adds as a slurry distributed to ethylene glycol etc., after dissolving in water, an organic solvent, or both mixture and considering as a solution further, when it adds to the system of reaction, distribution in the system of reaction is easy to progress to homogeneity and is desirable. After dissolving in water, an organic solvent, or both mixture and considering as a solution especially, when it adds to the system of reaction, it is hard to become a foreign matter and is desirable in a polymer.

[0033] Moreover, although the above-mentioned reaction is carried out in the form of a batch process, a half-batch process, or continuous system, the manufacture approach of this invention can be applied to any of the format.

[0034]

[Example] An example explains this invention to a detail further below. In addition, the physical-properties value in an example was measured by the approach described below.

(1) Intrinsic viscosity of polyester [eta]

It measured at 25 degrees C by using orthochromatic chlorophenol as a solvent.

(2) The content of content Lynn, such as titanium in polyester, silicon, Lynn, an alkaline earth metal, and cobalt, an alkaline earth metal, and cobalt was calculated by ICP (inductive-coupling mold plasma) spectrographic analysis about the other metal content containing fluorescence X rays, titanium, and silicon.

[0035] In addition, when the target polyester constituent contains the titanium-dioxide particle and the silicon oxide

particle, in order for the main metallic element which is the catalyst residue of this invention to check the content of the diplokaryon oxide which consists of titanium and silicon, in order to remove the effect of a particle, after carrying out the next pretreatment, fluorescence X rays or ICP AEM is performed. That is, a polyester constituent is dissolved in orthochromatic chlorophenol and a particle is made to sediment with a centrifugal separation vessel. then, a gradient method — a supernatant — collecting — acetone addition — a polymer — re—— it considers as the polymer which deposited, filtered, washed and removed the particle. In the case of centrifugal separation, when the viscosity of a polymer solution is high, chloroform can be added further and the viscosity of this polymer solution can also be prepared. Metal analysis is performed about the polymer which removed the particle obtained by pretreating more than.

(3) It measured as a hunter value (L, a, b value) using the color difference meter (SM color computer form SM-3) by color tone Suga Test Instruments [ Co., Ltd. ] Co., Ltd. of a polyester constituent.

[0036] It is desirable that b value is five or less as a polymer color tone, and it is two or less especially preferably four or less more preferably.

(4) It was based on the approach [Anal.Chim.Acta, 22, p363 (1960)] of the amounts Maurice of carboxyl end groups of a polyester constituent.

[0037] It is desirable that 30Eq is under /ton as an amount of end groups, and it is below /ton 25 moreEq.

(5) Teach optimum dose to a test tube after drying beforehand the pellet of the heat-resistant polyester constituent of a polyester constituent under reduced pressure of 150 degrees C and 133Pa or less for 10 hours. After carrying out the nitrogen purge of this interior of a test tube, it immerses and holds to the silicone oil bath which carried out the temperature up to 300 degrees C beforehand. When the polymer which has passed since the time of the whole contents dissolving and it for 8 hours was sampled and it was referred to as each intrinsic viscosity [IV] 0 and 1, the value shown by the following formula 1 was made into the heat-resistant index.

[0038]

(Heat-resistant index) =  $\frac{[IV]0 - [IV]1}{0}$  — (formula 1)

For the 1st class and less than [ 0.55 or more ] 0.60, the heat-resistant index made the 2nd class and less than [ 0.60 or more ] 0.65 the 3rd class, and made [ less than 0.55 ] 0.65 or more the 4th class. The polymer of the 1-3rd class has the desirable polymerization-degree fall at the time of fabrication few.

(6) The weight average molecular weight of the polystyrene conversion obtained using the molecular weight GPC of a titanium compound (gel permeation chromatography) was made into the molecular weight of this titanium compound.

Example 1 titanium tetra-isopropanal PIRETO and 1,6-hexanediol are mixed so that the mole fraction of the diol to a titanium atom may be set to 1.0. The ethanol 20 section was added to this mixed solution 10 section, the ethanol 3 section which contains the water of the two sections in what was stirred at 60-70 degrees C for 3 hours was slowly heated at dropping and 90-100 degrees C, and transparent gel was obtained. Further, at this temperature, this gel was left for 15 hours and ripened. When the weight average molecular weight of the gel contained in this ethanol liquid was measured by GPC, it was 5000g/mol in polystyrene conversion.

[0039] On the other hand, the low-grade polymer which was manufactured according to the conventional method from a high grade terephthalic acid and ethylene glycol and which does not contain a catalyst was added so that it might be set to 30 ppm to melting and the polyester which agitates and is obtained by this melt by Lynn atom conversion in a phosphoric acid at 250 degrees C. Then, it added so that the content of the titanium compound in the inside of the polyester which can finally obtain the ethanol liquid of the titanium compound which added so that it might be set to 50 ppm by cobalt atom conversion, and prepared cobaltous acetate 4 monohydrate previously after that further might be set to 20 ppm by titanium atom conversion. Then, while carrying out the temperature up of the system of reaction gradually from 250 degrees C to 285 degrees C, stirring a low-grade polymer by 30rpm, the pressure was lowered to 40Pa. Both time amount to terminal temperature and ultimate-pressure force attainment was made into 70 minutes. the time of becoming predetermined stirring torque — the system of reaction — a nitrogen purge — carrying out — ordinary pressure — returning — a polycondensation reaction — stopping — cold water — the regurgitation [ the shape of a strand ] — it cut immediately and the pellet of polyester was obtained. In addition, the time amount to predetermined churning torque attainment from reduced pressure initiation was 2 hours and 50 minutes.

[0040] The color tones of /ton and a polymer of the intrinsic viscosity of the obtained polymer were L= 60, b= 2.0, and the heat-resistant index 0.51 0.65 and the amount of carboxyl end groups of 15Eq. Moreover, from ICP AEM, it checked that the content of a titanium atom was 20 ppm. Thus, the pellet of polyester with good color tone and thermal resistance was obtained.

[0041] After drying this pellet, the extruder mold spinning machine was supplied and melt spinning was carried out at the spinning temperature of 295 degrees C. Using the metal nonwoven fabric of 10 micrometers of filtration accuracies absolutely as a filter at this time, the mouthpiece used the round hole of 0.6mmphi. The yarn breathed out from the mouthpiece was taken over by part for 550m/in taking over rate, after guessing and carrying out cooling solidification and supplying after annealing and a vapour-chimney cooling wind with oil by die length of 30cm, bore 25cmphi, and the heating cylinder with a temperature of 300 degrees C. After extending changing draw magnification suitably so that the ductility of extension yarn may become 14 - 15% at the extension temperature of 95 degrees C about this non-extended yarn, it heat-treated at the heat treatment temperature of 220 degrees C, and 2.0% of rates of relaxed, and extension yarn was obtained.

[0042] In the melt spinning process, most filter pressure rise at the time of spinning was not accepted, and did not

almost have the thread breakage at the time of extension, either, and was the good polymers of fabrication nature. Except changing the class of examples 2-6, the example 1 of a comparison - 3 catalyst compounds, an addition, the class of compound used together, and an addition, the polymerization of the polymer was carried out like the example 1, and melt spinning was performed. The result was shown in Table 1 and 2.

[0043] In addition, the polyester of an example 3 is the polymer which added the titanium compound of this invention before esterification reaction initiation in the direct polymerization method, used it as a catalyst over the esterification reaction and the polycondensation reaction, and was obtained.

[0044] Although the thing of this invention had a color tone, thermal resistance, and good melt spinning behavior, in the melt spinning process, filter pressure rise became remarkable and the thread breakage generated [\*\*\*\* / that a color tone and thermal resistance are inferior] many things besides this invention.

[0045]

[Table 1]

	チタン化合物				リン化合物		7族土類金属 または3d過渡金属化合物		ポリマー特性					融糸性 (減圧、 糸切れ)
	分子量 (g/mol)	多価7族 元素の価数	モル比率 (多価7族 元素/チタン)	添加量 (Ti原子 換算, ppm)	Ti/P 原子比 (モル比)	Ti/P 原子比 (ppm)	金属(金属 原子換算 含有量, ppm)	Ti/金 属 (モル比)	固有 粘度	加水 分解 速度 (eq/ton)	L値	b値	耐熱性	
実施例 1	5000	1,6-ヘキサンジオール	1.0	20	0.43	30	コバルト (50)	0.38	0.65	1.5	60	2.0	0.51	良好
実施例 2	4000	1,5-ヘキサンジオール	1.5	30	0.32	60	コバルト (30)	1.2	0.65	2.0	57	4.0	0.58	良好
実施例 3	11000	1,6-ヘキサンジオール	1.2	10	0.20	65	—	—	0.64	1.8	59	4.5	0.60	良好
実施例 4	5000	トリメチロールエタン	0.4	20	0.43	30	コバルト (50)	0.39	0.67	1.8	59	4.5	0.59	良好
実施例 5	5000	—	—	20	0.43	30	コバルト (50)	0.39	0.65	2.0	58	5.0	0.64	良好
実施例 6	1000	デカリン	1.0	30	0.50	40	コバルト (30)	1.2	0.67	2.1	58	4.5	0.62	良好

[0046]

[Table 2]

	チタン化合物				リン化合物		Ti/土壌金属 またはTi/化合物		ポリマー特性					融糸性 (減圧、糸切れ)
	分子量 (g/mol)	多価Tiの 含有率	多価Tiの 含有率 (多価Tiの 含有率)	添加量 (Ti原子 換算, ppm)	Ti/原子換 算含有量 (ppm)	Ti/P (%比)	金属(金属 原子換算 含有量, ppm)	Ti/金 属 (%比)	固有 粘度	加圧 粘度 (eq/ton)	L値	b値	耐熱性	
比較例 1	325	—	—	20	30	0.43	コバルト (50)	0.38	0.65	23	55	6.5	0.60	糸切れ 発生
比較例 2	500000	1.6-ヘキサン ジオール	1.1	25	35	0.46	—	—	**	—	—	—	—	—
実施例 3	***三酸 化アガシ	—	—	Sb=350	30	—	コバルト (50)	—	0.65	18	59	2.0	0.50	糸切れ 発生

\* 比較例1は重縮合触媒としてチトラブチルチタネートを使用

\*\* 比較例2は重縮合が十分に進行しなかった

\*\*\* 比較例3は重縮合触媒として三酸化アンチモンを使用

[0047]

[Effect of the Invention] the polyester obtained using the catalyst for polyester manufacture of this invention — fabrication nature and thermal resistance — excelling — manufacture of the Plastic solids the object for fiber, the object for films, for bottles, etc. — setting — a mouthpiece — problems, such as dirt, filter pressure rise, and thread breakage, are solved.

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-200045

(P2001-200045A)

(43) 公開日 平成13年7月24日 (2001.7.24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード (参考)

C 0 8 G 63/85

C 0 8 G 63/85

4 J 0 2 9

63/78

63/78

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-7289 (P2000-7289)

(22) 出願日 平成12年1月17日 (2000.1.17)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 青山 雅俊

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島  
工場内

(72) 発明者 堤 賢一

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島  
工場内

(72) 発明者 本田 圭介

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島  
工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル製造用触媒及びそれを用いるポリエステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成形加工性及び耐熱性に優れ、繊維用、フィルム用、ボトル用等の成形体の製造において口金汚れ、濾圧上昇、糸切れなどの問題が解消されたポリエステルを製造するためのポリエステル製造用触媒及びポリエステルの製造方法を提供する。

【解決手段】 主たる成分が酸化チタンであり、分子量が500~100000 (g/mol) であるチタン化合物であることを特徴とするポリエステル製造用触媒及びそれを用いたポリエステルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】主たる成分が酸化チタンであり、分子量が500～100000 (g/mol) であるチタン化合物であることを特徴とするポリエステル製造用触媒。

【請求項2】チタン原子に対して多価アルコール化合物をモル比率（多価アルコール／チタン）で0.1～1.0となるように含有していることを特徴とする請求項1記載のポリエステル製造用触媒。

【請求項3】ポリエステルを製造するに際して、請求項1または2記載のポリエステル製造用触媒を用い、該触媒に対するリン化合物をチタン原子に対するリン原子のモル比率 (Ti/P) として0.1～2.0となるように添加することを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項4】ポリエステル製造用触媒を、あらかじめ、水、有機溶媒または両者の混合物に溶解した後、反応系に添加することを特徴とする請求項3記載のポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は成形加工性及び耐熱性に優れたポリエステルを与えるポリエステル製造用触媒及びそれを用いるポリエステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエステルは、その優れた性質のゆえに、繊維用、フィルム用、ボトル用をはじめ広く種々の分野で用いられている。なかでもポリエチレンテレフタレートは機械的強度、化学特性、寸法安定性などに優れ、好適に使用されている。

【0003】一般にポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールから製造されるが、高分子量のポリマを製造する商業的なプロセスでは、重縮合触媒としてアンチモン化合物が広く用いられている。しかしながら、アンチモン化合物を含有するポリマは以下に述べるような幾つかの好ましくない特性を有している。

【0004】例えば、アンチモン触媒を使用して得られたポリエステルの溶融紡糸して繊維とするときに、アンチモン触媒の残渣が口金孔周りに堆積することが知られている。この堆積が進行するとフィラメントに欠点が生じる原因となるため、適時除去する必要が生じる。アンチモン触媒残渣の堆積が生じるのは、ポリマー中のアンチモン化合物が口金近傍で変成し、一部が気化、散逸した後、アンチモンを主体とする成分が口金に残るためであると考えられている。

【0005】また、ポリマー中のアンチモン触媒残渣は比較的大きな粒子状となりやすく、異物となって成形加工時のフィルターの濾圧上昇、紡糸の際の糸切れあるいは製膜時のフィルム破れの原因になるなどの好ましくない特性を有している。

【0006】上記のような背景からアンチモン含有量が

極めて少ないか、あるいは含有しないポリエステルが求められている。

【0007】アンチモン系化合物以外の重縮合触媒としては、一般にアルコキシチタンのようなチタン系化合物が活性の高い化合物として知られている。また最近では例えばWO95/18839等には、主たる金属元素がチタン及びケイ素からなる特殊なチタン系化合物も提案されている。しかしながら、単に触媒組成をこのようなチタン系組成としたのみでは、上記したようなアンチモン触媒に起因する課題は解消されるものの、ポリマーの耐熱性が低下し、該ポリマーの成形加工時の操作性が低下するという別の課題が発生するという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のポリエステルの製造におけるチタン系化合物触媒の有する問題点を解消し、成形加工性及び耐熱性に優れたポリエステル組成物を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、主たる成分が酸化チタンであり、分子量が500～100000 (g/mol) であるチタン化合物であることを特徴とするポリエステル製造用触媒ならびに該化合物を用いるポリエステルの製造方法により達成される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のポリエステルはジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体から合成されるポリマーであって、繊維、フィルム、ボトル等の成形品として用いることが可能なものであれば特に限定はない。

【0011】このようなポリエステルとして具体的には、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレン-1, 2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート、ポリプロピレンテレフタレートなどが挙げられる。本発明は、なかでも最も汎用的に用いられているポリエチレンテレフタレートまたはエチレンテレフタレートを主体としたポリエステル共重合体において好適である。

【0012】また、これらのポリエステルには、共重合成分としてアジピン酸、イソフタル酸、セバシン酸、フタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸などのジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリプロピレングリコールなどのジオキシ化合物、p-(β-オキシエトキシ)安息香酸などのオキシカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体などを共重合してもよい。

【0013】本発明のチタン化合物は、主たる成分が酸化チタンであり、分子量が500～100000 (g/mol) であるチタン化合物からなる。すなわち、テトラブチルチタネートなどの従来から知られているチタン系のポリエステル製造用触媒のように、1分子中のチタン原子が一つである単分子状のチタン化合物ではなく、ある程度の大きさを有する分子が一つの触媒として機能することが必要である。このような形態を有することによって、従来の単分子状のチタン化合物では達成できなかった高度なポリエステルの耐熱性が得られる。この理由は明確ではないが、触媒がある程度の大きさとなることで、触媒活性が温和になり、ポリエステルの分解に対する活性も抑制されるためではないかと推定される。一方、チタン化合物の分子量が大きすぎると、触媒活性は大きく低下し、また、異物が生成しやすくなるため好ましくない。本発明のチタン化合物の分子量は1000～50000 (g/mol) がより好ましく、1500～20000 (g/mol) がさらに好ましく、2000～10000 (g/mol) が特に好ましい。

【0014】また、本発明のチタン化合物は、チタン原子換算でポリエステルに対して0.5～300ppmとなるように添加することが、得られるポリエステルの耐熱性の点で好ましく、より好ましくは2～200ppm、さらに好ましくは3～100ppm、特に好ましくは3～50ppmである。

【0015】本発明のチタン化合物の製造方法は、特に限定されないが、例えば、チタンのアルコキシド化合物を原料として、加水分解反応により製造する方法において、この加水分解の速度を制御することによって得られる。具体的には、例えば主原料であるチタンアルコキシド化合物に対して、ケイ素やジルコニウム等の少量の他の金属アルコキシド化合物や多価アルコール化合物を共存させ、両者の共沈法、部分加水分解法、配位化学ソル・ゲル法等によって合成することができる。ここで共沈法とは2種あるいはそれ以上の成分を含有する所定の組成の溶液を調製し、その組成のまま加水分解反応を進行させる方法である。また、部分加水分解法とは、一方の成分をあらかじめ加水分解した状態としておき、そこへもう一方の成分を加えさらに加水分解を進行させる方法である。また、配位化学ソル・ゲル法とは、チタンアルコキシド原料とともに分子内に官能基を複数持つ多価アルコール化合物等を共存させ、両者の間であらかじめ反応物を形成させることによって、その後の加水分解反応の速度を制御しようとするものである。以上のような化合物の合成方法は、例えば、上野ら、「金属アルコキシドを用いる触媒調製」、アイビーシー(1993)等に記載されている。

【0016】上記した化合物の製造に用いるチタンアルコキシドとしては、例えば、チタンイソプロピレート、チタンエチレートまたはチタン-tert-ブチレート

などが挙げられる。また、反応を行う溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等が挙げられる。

【0017】ここで、多価アルコール化合物を共存させる合成方法は比較的加水分解速度を制御しやすいため好ましい。用いる多価アルコール化合物としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、2,4-ペンタジオール1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどのジオール類や、グリセロール、プロパントリオール、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の3価以上のアルコール類が挙げられる。チタン化合物の安定性の点でジオール類が好ましく、特に炭素数が5以上のジオール類が好ましい。

【0018】さらに、この製造方法において得られる酸化チタンについては、多価アルコールをチタン原子に対してモル比率(多価アルコール/チタン)で0.1～1.0となるように多価アルコール化合物を含有していると得られるポリエステルの耐熱性が良好となり好ましい。より好ましくはモル比率(多価アルコール/チタン)が0.5～5、特に好ましくは0.7～1.2である。

【0019】本発明のポリエステル製造用触媒の使用においては併せてリン化合物を用いると得られるポリマーの耐熱性がより向上するため好ましい。リン化合物は得られるポリマー中において、チタン原子に対するリン原子のモル比率が $Ti/P=0.1\sim2.0$ の比率となるように添加することが好ましい。より好ましくは $Ti/P=0.2\sim1.0$ 、さらに好ましくは $Ti/P=0.3\sim5$ である。

【0020】このようなリン化合物としては特に限定されないが、例えば、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸及びこれらの低級アルキルエステルやフェニルエステルが挙げられるが特に限定はない。具体的には、例えば、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、亜リン酸、亜リン酸トリメチル、メチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、メチルホスホン酸メチルエステル、フェニルホスホン酸エチルエステル、ベンジルホスホン酸フェニルエステル、ホスホノ酢酸エチルエステル等が挙げられる。

【0021】本発明のポリエステルの製造においては、チタン化合物やリン化合物と併せてアルカリ土類金属化合物やコバルト化合物などを添加しても良い。

【0022】ここで、アルカリ土類金属化合物及び/またはコバルト化合物の添加量はその合計量として金属原子換算でポリエステルに対して5～300ppmであるとポリマーの耐熱性や色調が良好となり好ましい。より好ましくは5～150ppm、さらに好ましくは10～100ppmである。

【0023】なかでもコバルト化合物はポリエステルの色調が特に良好となるため好ましい。コバルト化合物の添加量は、金属原子換算で得られるポリエステルに対して5〜250ppmとなるように添加することが好ましく、より好ましくは5〜120ppm、さらに好ましくは10〜80ppmである。また、チタン化合物とコバルト原子のモル比(Ti/Co)で0.3〜2.0とすると、ポリエステルの耐熱性がとくに良好となり好ましい。

【0024】このようなアルカリ土類金属化合物やコバルト化合物としては、特に限定されないが、例えば、各アルカリ土類金属の塩化物、酢酸塩、炭酸塩等、また、塩化コバルト、硝酸コバルト、炭酸コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト4水塩等が挙げられる。

【0025】本発明で製造されるポリエステルは、成形加工工程での各種ガイド、ローラー等の接触物との摩擦を低減し工程通過性を向上させたり、製品の色調を調整する目的で各種の従来公知の粒子を含有していてもよい。

【0026】粒子の種類は特に限定されず、従来公知の粒子のいずれでも用いることができる。具体的には、例えば、二酸化ケイ素、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等の無機粒子や、架橋ポリスチレン等の有機高分子粒子を用いることができる。これらの粒子の中でも二酸化チタン粒子は、ポリマー中での分散性が良好で、比較的低コストであることから好ましい。

【0027】これらの粒子は、湿式、乾式の種々の方法で製造され、必要に応じて、粉碎、分級等の前処理を施された上で、ポリエステルの反応系に添加される。ポリエステル反応系への粒子の添加は、重縮合反応が始まる以前の任意の段階で良いが、実質的にエステル化反応またはエステル交換反応を完結させた後に添加するとポリマー中での粒子の分散性が良好となるため好ましい。

【0028】ここで、粒子のポリマーに対する添加量や粒子径は、適用する用途によって変わり、特に限定されないが、ポリエステル組成物に対し0.001〜20重量%、平均粒子径として0.05〜5 $\mu$ mの範囲であると、工程通過性や色調が特に良好となり好ましい。

【0029】本発明のポリエステルの製造方法について、ポリエチレンテレフタレート为例にとりて説明する。

【0030】繊維やフィルム等に使用するポリエチレンテレフタレートは通常、次のいずれかのプロセスで製造される。すなわち、(1)テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、直接エステル化反応によって低分子量体またはオリゴマーを得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセス、(2)ジメチルテレフタレート(DMT)とエチレングリコールを原

料とし、エステル交換反応によって低分子量体またはオリゴマーを得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセスである。ここで一般にはエステル化は無触媒で反応を進行させ、一方、エステル交換反応においては、通常、マンガ、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、リチウム等の化合物を触媒に用いて進行させ、またエステル交換反応が実質的に完結した後に、該反応に用いた触媒を不活性化する目的で、リン化合物を添加することが行われる。

【0031】本発明のポリエステル製造用触媒は、重縮合触媒だけでなく、エステル化反応やエステル交換反応の触媒としても用いることができる。エステル化反応やエステル交換反応の触媒として用いる場合には、(1)または(2)の一連の反応の開始前に添加する。このとき、引き続き重縮合触媒として作用させる場合には、必要に応じて、重縮合反応が実質的に開始される前までの任意の時期に本発明のポリエステル製造用触媒を追加しても良い。また、本発明のポリエステル製造用触媒を主として重縮合反応として用いる場合には、重縮合反応が実質的に開始される前までの任意の時期に添加すれば良い。また、リン化合物は(1)または(2)の前半の反応が実質的に完結した段階からそれより以降の任意の時期に添加することが好ましい。

【0032】また、本発明のポリエステル製造用触媒は、固体あるいは液体のまま反応系に添加しても良いが、例えばもとより室温での形態が固体状態の場合、従来公知の湿式あるいは乾式の粉碎処理を施した後に粉末状態で添加したり、エチレングリコール等に分散したスラリーとして添加する、あるいはさらに、水、有機溶媒または両者の混合物に溶解し、溶液とした後、反応系に添加すると反応系中での分散が均一に進みやすく好ましい。特に、水、有機溶媒または両者の混合物に溶解し、溶液とした後、反応系に添加するとポリマー中で異物となりにくく好ましい。

【0033】また上記の反応は回分式、半回分式あるいは連続式等の形式で実施されるが、本発明の製造方法はそのいずれの形式にも適用し得る。

【0034】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で測定した。

(1)ポリエステルの固有粘度 $[\eta]$   
オルソクロロフェノールを溶媒として25℃で測定した。

(2)ポリエステル中のチタン、ケイ素、リン、アルカリ土類金属、コバルト等の含有量  
リン、アルカリ土類金属、コバルトの含有量は蛍光X線、チタン、ケイ素を含むそれ以外の金属含有量についてはICP(誘導結合型プラズマ)発光分析により求めた。

【0035】なお、対象となるポリエステル組成物が二酸化チタン粒子や酸化ケイ素粒子を含有している場合、本発明の触媒残渣である主たる金属元素がチタン及びケイ素からなる複核酸化物の含有量を確認するためには、粒子の影響を除去するために次の前処理をした上で蛍光X線またはICP発光分析を行う。すなわち、ポリエステル組成物をオルソクロロフェノールに溶解し、遠心分離器で粒子を沈降させる。その後、傾斜法で上澄み液のみを回収し、アセトン添加によりポリマーを再析出、濾過、洗浄して粒子を除去したポリマーとする。遠心分離の際、ポリマー溶液の粘度が高い場合にはクロロホルムをさらに加えて該ポリマー溶液の粘性を調製することもできる。以上の前処理を施して得られた粒子を除去したポリマーについて金属分析を行う。

(3) ポリエステル組成物の色調  
スガ試験機(株)社製の色差計(SMカラーコンピュータ型式SM-3)を用いて、ハンター値(L、a、b値)として測定した。

【0036】ポリマー色調としてはb値が5以下である

$$(\text{耐熱性指標}) = \{ [IV]0 - [IV]1 \} / [IV]0 \dots (\text{式1})$$

耐熱性の指標が0.55未満を1級、0.55以上0.60未満を2級、0.60以上0.65未満を3級、0.65以上を4級とした。1～3級のポリマーは成形加工時の重合度低下が少なく好ましい。

(6) チタン化合物の分子量

GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いて得られるポリスチレン換算の重量平均分子量を該チタン化合物の分子量とした。

#### 実施例1

チタンテトライソプロピレートと1,6-ヘキサジオールをチタン原子に対するジオールのモル比率が1.0となるように混合する。この混合溶液10部にエタノール20部を加え、60～70℃で3時間攪拌したものに、2部の水を含むエタノール3部をゆっくりと滴下、90～100℃に加熱して透明なゲルを得た。このゲルをさらに同温度で15時間放置し熟成させた。このエタノール液中に含まれるゲルの重量平均分子量をGPCで測定したところ、ポリスチレン換算で5000g/molであった。

【0039】一方、高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造した、触媒を含有しない低重合体を250℃で溶融、攪拌し、該溶融物に、リン酸をリン原子換算で得られるポリエステルに対して30ppmとなるように添加した。その後、酢酸コバルト4水塩をコバルト原子換算で50ppmとなるように添加し、さらにその後、先に調製したチタン化合物のエタノール液を最終的に得られるポリエステル中でのチタン化合物の含有量がチタン原子換算で20ppmとなるように添加した。その後、低重合体を30rpmで攪拌しながら、反応系を250℃から285℃まで徐々に昇温す

ことが好ましく、より好ましくは4以下、特に好ましくは2以下である。

(4) ポリエステル組成物のカルボキシル末端基量  
Mauriceらの方法[Anal. Chim. Acta, 22, p363(1960)]によった。

【0037】末端基量としては30当量/ton未満であることが好ましく、さらには25当量/ton以下である。

(5) ポリエステル組成物の耐熱性

ポリエステル組成物のペレットを予め150℃、133Pa以下の減圧下で10時間乾燥した後、試験管に適量を仕込む。この試験管内部を窒素パージした後、予め300℃に昇温したシリコンオイルバスに浸漬、保持する。内容物全体が溶解した時点及びそれから8時間経過したポリマーをサンプリングし、それぞれの固有粘度[IV]0、[IV]1としたとき、次の式1で示される値を耐熱性の指標とした。

【0038】

るとともに、圧力を40Paまで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はともに70分とした。所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素パージし常圧に戻し重縮合反応を停止し、冷水にストランド状に吐出、直ちにカッティングしてポリエステルのペレットを得た。なお、減圧開始から所定の攪拌トルク到達までの時間は2時間50分であった。

【0040】得られたポリマーの固有粘度は0.65、カルボキシル末端基量15当量/ton、ポリマーの色調はL=60、b=2.0、耐熱性指標0.51であった。またICP発光分析から、チタン原子の含有量が20ppmであることを確認した。このように色調、耐熱性良好なポリエステルのペレットを得た。

【0041】このペレットを乾燥した後、エクストルーダ型紡糸機に供給し、紡糸温度295℃で溶融紡糸した。このときフィルターとして絶対濾過精度10μmの金属不織布を使用し、口金は0.6mmφの丸孔を用いた。口金から吐出した糸を長さ30cm、内径25cmφ、温度300℃の加熱筒で徐冷後、チムニー冷却風を当てて冷却固化し、給油した後、引き取り速度550m/分で引き取った。この未延伸糸を延伸温度95℃で延伸糸の伸度が14～15%となるように適宜延伸倍率を変更しながら延伸した後、熱処理温度220℃、リラックス率2.0%で熱処理し延伸糸を得た。

【0042】溶融紡糸工程においては、紡糸時の濾圧上昇はほとんど認められず、また延伸時の糸切れもほとんどなく成形加工性の良好なポリマーであった。

実施例2～6、比較例1～3

触媒化合物の種類、添加量、併用する化合物の種類、添加量を変更する以外は実施例1と同様にしてポリマーを

重合し、熔融紡糸を行った。結果を表1及び表2に示した。

【0043】なお、実施例3のポリエステルは直接重合法においてエステル化反応開始前に本発明のチタン化合物を添加し、エステル化反応及び重縮合反応にわたって触媒として使用して得られたポリマーである。

【0044】本発明のものは色調、耐熱性及び熔融紡糸挙動が良好であったが、本発明外のものは、色調や耐熱性が劣ったり、熔融紡糸工程において減圧上昇が顕著となったり、糸切れが多く発生した。

【0045】

【表1】

	チタン化合物				リン化合物		7价土類金属 またはコバルト化合物		ポリマー特性					製糸性 (減圧、 糸切れ)
	分子量 (g/mol)	多価7价土類 の種類	モル比率 (多価7价土類 -ノ/7价土類)	添加量 (Ti原子 換算, ppm)	Ti原子換 算含有量 (ppm)	Ti/P (モル比)	金属(金属 原子換算 含有量, ppm)	Ti/金 属 (モル比)	固有 粘度	未縮合量 (eq/ton)	L値	b値	耐熱性	
実施例 1	5000	1,6-ヘキサン ジオール	1.0	20	30	0.43	コバルト (50)	0.39	0.66	1.5	60	2.0	0.51	良好
実施例 2	4000	1,5-ヘキサン ジオール	1.5	30	60	0.32	コバルト (30)	1.2	0.65	2.0	57	4.0	0.58	良好
実施例 3	11000	1,6-ヘキサン ジオール	1.2	10	65	0.20	—	—	0.64	1.8	59	4.5	0.60	良好
実施例 4	5000	トリメチル アミン	0.4	20	30	0.43	コバルト (50)	0.39	0.67	1.8	59	4.5	0.59	良好
実施例 5	5000	—	—	20	30	0.43	コバルト (50)	0.39	0.65	2.0	58	5.0	0.64	良好
実施例 6	1000	デカジオール	1.0	30	40	0.50	コバルト (30)	1.2	0.67	2.1	58	4.5	0.62	良好

【表2】

【0046】

【0047】

【発明の効果】本発明のポリエステル製造用触媒を用いて得られるポリエステルは、成形加工性及び耐熱性に優

れ、繊維用、フィルム用、ボトル用等の成形体の製造において口金汚れ、濾圧上昇、糸切れなどの問題が解消される。

	チタン化合物				リン化合物		7価土類金属 またはM <sub>2</sub> 化合物		ポリマー特性					製糸性 (濾圧、 糸切れ)
	分子量 (g/mol)	多価Tiの 種類	モル比率 (多価Tiの 種類/チタン)	添加量 (Ti原子 換算, ppm)	Ti/P 原子換 算含有量 (ppm)	Ti/P (モル比)	金属(金属 原子換算 含有量, ppm)	Ti/金 属 (モル比)	固有 粘度	未端基量 (eq/ton)	L値	b値	耐熱性	
比較例 1	325	—	—	20	30	0.43	コバルト (50)	0.38	0.65	23	55	6.5	0.68	糸切れ 発生
比較例 2	50000	1,6-ヘキサン ジオール	1.1	25	35	0.46	—	—	**	—	—	—	—	—
実施例 3	***三酸 化アガシ	—	—	Sb=350	30	—	コバルト (50)	—	0.65	18	59	2.0	0.59	糸切れ 発生

\* 比較例1は重縮合触媒としてチトラブチルチタネートを使用

\*\* 比較例2は重縮合が十分に進行しなかった

\*\*\* 比較例3は重縮合触媒として三酸化アンチモンを使用

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB04 AB07 AC01 AC02  
AE01 AE02 AE03 BA03 BA05  
BA08 BD07A CB06A CC06A  
CG25X HA01 HA02 HB01  
HB02 JA091 JA231 JB131  
JC481 JC571 JC581 JE241  
JF321 KB18



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**